Record Display Form Page 1 of 2

First Hit



L9: Entry 11 of 14 File: DWPI Feb 6, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-147021

DERWENT-WEEK: 199615

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Black coloured photosensitive resin compsn. - comprises photosensitive

resin, dyeable polymer, dispersants, coloured pigment and dye

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE CODE
SEKISUI CHEM IND CO LTD SEKI

PRIORITY-DATA: 1994JP-0169507 (July 21, 1994)

Search Selected Search ALL Glear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

JP 08034923 A February 6, 1996 006 C08L101/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DATE APPL-NO DESCRIPTOR

JP 08034923A July 21, 1994 1994JP-0169507

INT-CL (IPC): $\underline{\text{C08}} \ \underline{\text{L}} \ \underline{101/00}$; $\underline{\text{C09}} \ \underline{\text{D}} \ \underline{5/00}$; $\underline{\text{G02}} \ \underline{\text{B}} \ \underline{5/20}$; $\underline{\text{G02}} \ \underline{\text{F}} \ \underline{1/1335}$; $\underline{\text{G03}} \ \underline{\text{F}} \ \underline{7/004}$; $\underline{\text{G03}}$

<u>F</u> <u>7/008</u>; <u>G03</u> <u>F</u> <u>7/033</u>

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08034923A

BASIC-ABSTRACT:

The black coloured photosensitive resin compsn. for black matrix comprises a photosensitive resin, a dyeable polymer, a dispersant, a coloured pigment and a black dye.

USE - Used as a black matrix in the colour filter of a colour LCD.

ADVANTAGE - Provides a film having less variation in thickness, and even when the film is significantly thin it screens the light, e.g. visible light (at 700 nm) transparency of a 0.8 mum thick film is 1.5%. The mfg. process saves energy consumption owing to shortened exposure time to UV light.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: BLACK COLOUR PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION COMPRISE PHOTOSENSITISER RESIN DYE POLYMER DISPERSE COLOUR PIGMENT DYE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P81 P84 U14

CPI-CODES: A08-E01; A12-L02B2; A12-L03B; A12-L03D; G06-D06; G06-F03C; G06-F05; L03-G02; L03-G05B;

EPI-CODES: U14-K01A1C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018; P0000; M9999 M2391; L9999 L2391; K9790*R; K9847*R K9790 Polymer Index [1.2] 018; ND01; Q9999 Q7567; Q9999 Q8322 Q8264; Q9999 Q7114*R; K9676*R; K9483*R; K9870 K9847 K9790; B9999 B4397 B4240; B9999 B5243*R B4740; N9999 N7147 N7034 N7023 Polymer Index [1.3] 018; Q9999 Q8673*R Q8606; K9790*R; K9847*R K9790 Polymer Index [2.1] 018; P0000 Polymer Index [2.2] 018; ND01; Q9999 Q7567; Q9999 Q8322 Q8264; Q9999 Q7114*R; K9676*R; K9483*R; K9870 K9847 K9790; B9999 B4397 B4240; B9999 B5243*R B4740; N9999 N7147 N7034 N7023 Polymer Index [2.3] 018; B9999 B5356 B5276

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-046112 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-123530

First Hit



L9: Entry 3 of 14

File: JPAB

Feb 6, 1996

PUB-NO: JP408034923A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08034923 A

TITLE: BLACK PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURE OF BLACK MATRIX

PUBN-DATE: February 6, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

HATAI, MUNEHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SEKISUI CHEM CO LTD

APPL-NO: JP06169507 APPL-DATE: July 21, 1994

INT-CL (IPC): C08 L 101/00; C09 D 5/00; G02 B 5/20; G02 F 1/1335; G03 F 7/004; G03

<u>F</u> 7/004; <u>G03</u> <u>F</u> 7/008; <u>G03</u> <u>F</u> 7/033

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the composition capable of forming an excellent coating film, having excellent dispersion of pigment and light shielding properties and useful for a black matrix by compounding a photosensitive polymer, a dyeable polymer, a dispersant, a coloring pigment and a black dye.

CONSTITUTION: This composition is composed of (A) a photosensitive polymer (preferably, a combination of a binder resin with a photo-crosslinking agent), (B) a dyeable polymer (preferably, casein, glue, polyvinyl alcohol, etc.), (C) a dispersant (e.g. an ionic surfactant, a nonionic surfactant, various kinds of polymers, etc.), (D) a coloring pigment (e.g. an organic pigment or an inorganic pigment; carbon black is not preferable) and (E) a black dye (e.g. Direct fast black D((R), etc., of a direct dye). Further, a black matrix is obtained by coating the composition on a transparent base board, exposing light through a mask of a desired pattern, developing this and coloring the obtained pattern with a black dye.

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平8-34923

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	FΙ						技術表示箇所
C08L 1	101/00	LSY								
C 0 9 D	5/00	PNW								
G 0 2 B	5/20	101								
G 0 2 F	1/1335	500								
G03F	7/004	504								N15-18
			審査請求	未請求	前求明	の数2	OL	(全 (6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号 特		特顯平6-169507		(71)	人類出	000002174 稍水化学工業株式会社				
(22)出顧日		平成6年(1994)7)				•		•	丁目4番4号	
			••	(72)	発明者	島井				
				' ''		茨城県	つくば	市春日	3 – 8	-11
						茨城県	つくば	市春日	3 – 8	-11

(54) 【発明の名称】 黒色感光性樹脂組成物及びプラックマトリクスの製造法

(57)【要約】

【構成】 感光性ポリマー、可染性ポリマー、分散剤、 着色顔料および黒色の染料を含有することを特徴とする 黒色感光性樹脂組成物。

【効果】 第一に遮光剤として黒色染料を併用するため、顔料のみを使用した場合と比較して基板に対する塗布性が向上し、その結果膜厚分布のない塗膜が得られ、第二に黒色染料を用いるため、顔料のみの場合と比較して、同じ遮光性でも膜圧の薄い塗膜が得られ、液晶モジュールに組み込むときに有利となり、第三に紫外線照射量を低減させることができるため、照射時間及び電気消費量を節約することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性ポリマー、可染性ポリマー、分散 剤、着色顔料および黒色の染料を含有することを特徴と する黒色感光性樹脂組成物。

【請求項2】 感光性ポリマー、可染性ポリマー、分散 剤及び着色顔料を含有する感光性樹脂組成物を透明基板 上に塗布し、所望のパターンのマスクを介して露光、現 像し、得られたパターンを黒色の染料により着色することを特徴とするブラックマトリクスの製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラー液晶表示装置の カラーフィルタを形成するためのブラックマトリクスお よびそれを作製するために用いる感光性着色樹脂組成物 に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より、カラー液晶表示装置における ブラックマトリクスとしては、アルミニウム、クロム等 の金属蒸着膜が用いられてきた。しかしながら、この金 属蒸着膜はピンホールが生じやすく、また当該ブラック 20 マトリクス部と他のフィルター部とで段差が生じるとい う問題もあった。

【0003】そこで、かかる問題を解決すべく有機膜によりブラックマトリクスを形成する方法が提案された。例えば、特開平4-63870号には、カーボンブラックおよび異なる複数の着色顔料の組み合わせからなる顔料を分散したレジストが開示されている。このレジストにおいては、通常の着色カラーレジストと同様に、透明基板上にスピンコーター等の方法によりレジスト塗膜が形成され、次いでフォトリソグラフィー法によりパターンが形 30成される。

【0004】しかしながら、上記発明では着色剤として 顔料を用いるため、遮光性を向上させるためには顔料濃 度を高めなくてはならず、そのため塗布性が悪化し、塗 膜を形成した際に膜厚分布が生じやすくなる。また、上 記発明においては、フォトリソグラフィー法によりパタ ーンが形成されるが、ブラックマトリクスが遮光性であ るため、塗膜中の光反応部位における光量が少なくな り、架橋効率が低下する。光架橋に必要な光量が得られ ないと、当該パターンは現像時に溶解してしまい、剥が 40 る。 れてしまう。また光架橋効率が低くなれば、カラーフィ ルタのパターンを形成するために必要な露光量が大きく なり、すなわち相当の露光時間を要することとなる。こ のことは、ブラックマトリクスの遮光性が高くなればな るほど、つまり透過率が低くなればなるほど顕著にな り、このようなブラックカラーレジストは着色カラーレ ジストの3~10倍の露光量を必要とする。逆に透過率を 上げれば、確かに光架橋効率は向上するが、遮光性は低 下し、遮光性カラーレジストの目的であるコントラスト の向上を悪化させる。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、遮光性を変化させず、塗膜中の顔料濃度を低くし、塗膜の塗布性および顔料の分散性を向上させることのできる黒色感光性樹脂組成物、および遮光性を低下させることなく、低露光量でブラックマトリクスを形成することのできる方法を提供することである。

2

[0006]

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究 10 の結果、本発明者等は、着色顔料だけでなく黒色染料を 併用することにより、遮光性を変化させることなく、塗 膜中の顔料濃度を低く保ち、塗膜の塗布性および顔料の 分散性を向上させることができることを見出し、またそ れらを用いてブラックマトリクスを製造する場合、最初 に着色顔料等を塗布・形成して露光し、次いで黒色染料 によって染色することにより、遮光性を低下させること なく、低露光量でブラックマトリクスを形成することが できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、感光性ポリマー、可染性ポリマー、分散剤、着色顔料および黒色の染料を含有することを特徴とする黒色感光性樹脂組成物である。また、本発明は、感光性ポリマー、可染性ポリマー、分散剤及び着色顔料を含有する感光性樹脂組成物を透明基板上に塗布し、所望のパターンのマスクを介し、露光、現像し、得られたパターンを黒色の染料により着色することを特徴とするブラックマトリクスの製造法である。【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【OOO9】〔A〕黒色感光性樹脂組成物

本発明の黒色感光性樹脂組成物は、感光性ポリマー、可 染性ポリマー、分散剤、着色顔料および黒色の染料を含 有する。以下、各成分について詳述する。

【0010】(1) 感光性ポリマー

本発明における感光性ポリマーとしては、バインダー樹脂と光架橋剤とを組み合わせてなるものを使用することができる。バインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

【0011】光架橋剤としては、ジアゾ化合物、アジド化合物等が好ましく用いられる。本発明におけるジアゾ化合物とは、1分子中に1個、好ましくは2個以上のジアゾ塩を有する化合物をいい、好ましくは芳香族系ジアゾ化合物が用いられる。芳香族系ジアゾ化合物の具体例としては、p-ジアゾジフェニルアミン、2,5-ジメトキシー4-p-トリルメルカプトンベンゼンジアゾニウムまたは2,5-ジメトキシー4-モルホリノベンゼンジアゾニウムとホルムアルデヒドとの縮合物等が挙げ50られる。

【0012】本発明におけるアジド化合物とは、1分子 中に1個好ましくは2個以上のアジド塩を有する化合物 をいう。当該アジド化合物は通常スルホン酸またはスル ホン酸塩の形で用いられる。このようなアジド化合物と しては、4,4-ジアジドスツルベン-2,2'-ジス ルホン酸ナトリウム、2,6-ビス(4-アジドベンザ ール) アセトン2-スルホン酸、2,6-ビス(4-ア ジドベンザール) アセトン2, 2'ージスルホン酸、 6 ピス (4 - アジドベンザール) シクロヘキサンノ y-2-2'-y ジスルホン酸、2,6 y=2-2'-y 10 ベンザール) メチルシクロヘキサンノン-2, 2'ージ スルホン酸等が挙げられる。

【0013】ジアゾ化合物またはアジド化合物の添加量 は、架橋効率からは多い方が好ましいが、多すぎると顔 料の分散性を低下させてしまう。従って、バインダー樹 脂(固形分)に対して1~30重量%添加するのが好まし い。これら光架橋剤は反応性に富むため、実際に使用す る直前にバインダー樹脂に添加するのが好ましい。黒色 感光性樹脂組成物100 重量部中における感光性ポリマー の含有量としては、2~25重量部が好ましい。2重量部 20 未満では光に対する感度が低く、25重量部を超えると粘 度が上昇し、基板に対する塗布性が低下する。

【0014】(2) 可染性ポリマー

本発明における可染性ポリマーとは、適当な染料(具体 的には後述する)を添加した場合に、当該ポリマーが有 する特定の官能基に染料分子が吸着し、当該染料分子の 光学的な吸収により呈色するポリマーをいう。このよう な可染性ポリマーとしては、例えば、カゼイン、グル ー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポ リアクリルアミド等のホモポリマー又はコポリマーが挙 30 げられる。特に上記の中でもバインダー樹脂の性質をも 兼ねたポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、 ポリアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレー トおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好適で ある。黒色感光性樹脂組成物100 重量部中における可染 性ポリマーの含有量としては、5~20重量部が好まし い。5重量部未満では本発明の効果が得られにくく、20 重量部を超えると基板に対する塗布性が低下する。

【0015】(3) 分散剤

分散剤としては、イオン性界面活性剤、ノニオン性界面 40 活性剤、各種ポリマー等が挙げられ、イオン性界面活性 剤には、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤 および両性界面活性剤がある。

【0016】カチオン性界面活性剤としては、例えば、 脂肪族アミン、第4アンモニウム塩類、アルキルピリジ ウム塩類等が挙げられ、アニオン性界面活性剤として は、例えば、脂肪酸塩類、硫酸エステル類、スルホン酸 塩類、燐酸エステル類等が挙げられ、両性界面活性剤と しては、例えば、アミノ酸塩類等が挙げられる。ノニオー ン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン 50 レクトファーストブラックD、酸性染料であるアシッド

アルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェ ニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル 類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレ

ンソルビタンアルキルエステル類等が挙げられる。

【0017】また、ポリマーからなる分散剤としては、 アルキド樹脂、エポキシ、エポキシエステル、ビニール 樹脂、ブチラール樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、 ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、水溶性樹脂等があ る。これら分散剤は、それぞれ混合して使用することも できるし、単独で分散させた後、別の種類のものを添加 して使用することも可能である。化学的安定性のために は、はじめに低分子量の界面活性剤により顔料を分散さ せ、後にポリマー分散剤を添加するのが好ましい。

【0018】黒色感光性樹脂組成物100 重量部中におけ る分散剤の含有量としては、0.5 ~40重量部が好まし い。0.5 重量部未満では顔料の分散性が悪く、40重量部 を超えると基板に対する塗布性が低下する。

【0019】(4) 着色顔料

着色顔料としては、主に有機顔料が使用されるが、無機 顔料を使用しても差し支えなく、両者を使用することも できる。有機顔料としては、アゾレーキ系、不溶性アゾ 系、縮合アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、 ジオキサジン系、イソインドリノン系、アントラキノン 系、ペリノン系、チオインジコ系、ペリレン系等があ る。無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタ ン、ミロリブルー、コバルト紫、マンガン紫、群青、紺 青、 コバルトブルー、 セルリアンブルー、 ビリジアン等 がある。なお、カーボンブラックは、それ自身のみで遮 光性が高く、感光組成物の露光に長時間を要するため、 使用しないのが好ましい。この場合、後述する黒色染料 を多く使用することにより、遮光性を維持することがで

【0020】以上の着色顔料はそれぞれ単独で又は混合 して使用することができる。また、上記着色顔料を使用 して黒色を出すために、それぞれの色の補色関係にある 顔料と組み合わせ、擬似黒色化して使用するのが好まし い。補色関係の例としては、赤と青緑、紫と緑、黄と青 等がある。 黒色感光性樹脂組成物100 重量部中における 顔料の含有量としては、30重量部以下が好ましい。30重 量部を超えると分散安定性が悪化する。また、顔料と上 記分散剤との比率は、1:0.2~1:10が好ましい。本 発明の感光性樹脂組成物は、着色顔料の他に染料を有す るため、当該着色顔料の添加量を少なく抑えることがで き、顔料の分散性を向上させることができる。

【0021】(5) 染料

本発明において使用する染料は、感光性樹脂組成物を露 光・現像して得たパターンに塗布した際に、前述した可 染性ポリマーに吸着して黒色を呈するものである。この ような黒色染料としては、例えば、直接染料であるダイ

ファーストブラックVLG、1:1型金属錯塩染料であるアシッドブラックWA、クロム染料であるクロムブラックP2B及びクロムブラックT、反応染料であるリアクティブブラックB等が挙げられる。

【0022】可染性ポリマーとの好ましい組み合わせとしては、カゼイン又はグルーとダイレクトファーストブラックDとの組み合わせ、ポリビニルアルコール又は2ーヒドロキシエチルメタクリレートとアシッドファーストブラックVLG又はアシッドブラックWAとの組み合わせ、ポリアクリルアミドとクロムブラックP2B又は10クロムブラックTとの組み合わせ、及びポリビニルアルコールとリアクティブブラックBとの組み合わせが挙げられる。

【0023】 黒色感光性樹脂組成物中における黒色染料の含有量は、塗膜が所望の遮光性を有するように、すなわち着色顔料の添加量に応じて適宜調整すればよく、1~20重量%程度が好ましく、特に3~10重量%程度が好ましい。

【0024】 (B) ブラックマトリクスの製造法 本発明のブラックマトリクスの製造法を以下説明する。 【0025】 (1) 感光性樹脂組成物の作製

前述した感光性ポリマー、可染性ポリマー、分散剤及び 着色顔料を所定の重量比で溶媒に分散させる。溶媒としては、水や、アルコール、ベンゼン、トルエン、シクロへキサン、メチルエチルケトン、アセトン、エチルセルソルブ等の有機溶媒等を使用することができる。当該分散は、3本ロールミル、ボールミル、サンドミル、ホモジナイザー、超音波分散機等の顔料分散機等を使用して常法によって行えばよい。着色組成物(着色顔料あるいは着色顔料を分散した分散液)は、単色で使用してもよ30いが、良好な色特性を発揮させるために、複数の着色組成物で調色してもよい。

【0026】(2) 感光性樹脂組成物の塗布・パターンの 形成

以上のようにして得られた感光性樹脂組成物を、スピンコーター、ロールコーター等の塗工機によりガラス等の透明基板上に塗布し、塗膜を形成する。このとき、塗膜は後に染色することを考慮して、目的とする透過率よりも高い透過率となるような厚さで形成する。具体的には、目的とする透過率の1.5~5倍となるような膜厚(Lambert-Beerの法則から計算可)が好ましい。本発明の感光性樹脂組成物では、着色顔料の濃度を低く抑えることができるため、粘度が小さく、塗布性が良好である。

【0027】次に、このように形成した感光性樹脂塗膜に、所定のパターンを有するマスクを介して紫外線を照射する。当該露光量は、200~2000mJ/cm²程度である。なお、感光性樹脂組成物における着色顔料として、カーボンブラックを使用しなかった場合、当該露光量は400 *

6

* mJ/cm²程度であり、カーボンブラックを使用した場合と 比較して非常に短時間で済む。

【0028】このようにマスクを介して露光した感光性 樹脂を現像すると、露光した部位のみにパターンが形成 され、マスクによって覆われていた部分は流される。現 像液としては、希酢酸水溶液、リンゴ酸水溶液等の水系 の現像液や、炭酸ソーダ水溶液、炭酸カリウム水溶液等 のアルカリ現像液等通常使用されるものを用いればよ い

10 【0029】(3) 染色

上記のようにして得られた塗膜パターンを、黒色染料により染色する。染色は常法によって行えばよく、通常は基板ごと染料に浸漬すればよい。浸漬時間は、塗膜が所望の遮光性を有するように調整すればよく、具体的には3~20分が好ましく、特に5~10分が好ましい。

【0030】染料として酸性染料を用いる場合、染色効率を考慮してHの調整及び温度の調整を適宜行うのが好ましい。pHは、形成された塗膜の物性が変化しない程度の3~5が好ましく、特に4前後が好ましい。また、温度は、20~50℃が好ましく、特に25~35℃が好ましい。 叶の調整に使用することのできる酸としては、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等があり、塩としては、硫酸アンモニウム、スルホン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等がある。

【0031】以上のようにして得られたブラックマトリクスは、着色顔料及び染料により、十分な遮光性を有する

[0032]

【作用】本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、塗膜中における顔料濃度を低く抑えることができ、遮光性を低下させることなく、塗膜の塗布性を向上させることができる。また、本発明のブラックマトリクスの製造法によれば、露光後に塗膜を染料により染色し、所望の遮光性を得ることができるため、露光時における塗膜の透過率を高く(遮光性を低く)維持することができ、露光に要する紫外線照射量を減らすことができる。【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を何等限定するものではない。

【0034】(実施例1)本実施例では、以下のようにして感光性樹脂組成物の塗布性を調べた。黒色染料として酸性染料PC-Black205D(日本化薬(株)製)、青及び柴の顔料としてFastogen Blue TGR (大日本インキ(株)製)及びFastogen Super Violet RVS (大日本インキ(株)製)をそれぞれ選び、以下の配合比でサンドミルにより、2500rpmで2時間分散を行った。このとき、メディアとしては2mmφのガラスビーズを用いた。

PC-Black205D

5重量%

Fastogen Blue TGR 6重量% Fastogen Super Violet RVS 4重量% ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 5重量% 水 80重量%

次いで、上記着色樹脂組成物100 重量部に、2-ヒドロ キシエチルメタクリレートの10%水溶液45重量部を加 え、さらにp-ジアゾジフェニルアミン1重量部を添加 した。

【0035】このようにして得られた黒色樹脂組成物の 連光性及び塗布性の評価を行った。連光性は、透過率を 10 測定することによって行った。最大透過率は、膜厚0.8 μmで、可視光 (700 nm) において1.5 %であった。ま た、塗布性を表す代表的な数値として降伏値が用いられ るが、この降伏値は、粘度のずり速度を変化させて、ず り速度のにずり応力が外挿された値であり、この値が大 きい程、チキソトロピー性が高く塗布性が悪いため、膜 厚分布を生じやすい。

【0036】降伏値は、E型粘度計(TOKIMEC(株)製) を用いて粘度を測定し、Cassonプロットにより求めた。 その結果、降伏値は10mPaであった。

【0037】(比較例1)黒色染料の代わりにカーボン ブラック (MA 100, 三菱化成(株)製) を同量使用する以*

有機顔料

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 5重量% 水

得られた顔料分散液に、2-ヒドロキシエチルメタアク ※ンアルキルフェニルエーテル及び水を、以下の組成比と リレート (HEMA) の10%水溶液、ポリオキシエチレ※ なるように加えた。

> 顔料分散液 8重量% ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 2重量% HEMA

得られた各着色ペーストを、黒: 青: 紫が1:3:1の 比率 (重量比)となるように混合した。この着色組成物 に感光性を付与するために、pージアゾジフェニルアミ ンを10重量%(HEMAに対して)添加した。

水

【0040】上記感光性レジストを、スピンコーターに よって無アルカリガラス基板に塗布した。このとき、膜 厚は0.8 µmであり、可視光 (700 nm) における最大透 過率が、4.0 %であった。また、膜厚分布はなく、良好★ ★な塗膜を形成することができた。得られた塗膜に対し、 50℃で3分間プリベークを行い、その後解像度がわかる ような微細なテストパターンを介し、高圧水銀灯によっ て300 m J /cm² で露光した(1分間)。露光後、1% 林檎酸水溶液によって現像を行った。

【0041】得られたパターンは、微細な10µm線にお いても現像によって流れずに、良好に形成された。次 に、上記黒色画素を以下の条件で染色した。

染料 PC-Black205D (日本化薬(株)製) 1.0 %水溶液

рΗ 4.0(50%酢酸水溶液にて調整)

60℃ 液温 浸漬 10分

染色後の塗膜の最大透過率は、700 nmにおいて0.5 %で あった。

【0042】(比較例2)実施例2において作製したブ ラックマトリクスと、同じ遮光性を有するブラックマト リクスを、染色を行わずに作製した。 すなわち、700 nm における最大透過率が0.5 %となるように、実施例2と

☆m)、当該塗膜に対し同様にプリベーク及び露光 (300 m J/cm²)し、その後現像した。

【0043】得られたパターンは、露光不足のために流 れてしまい、架橋反応不足であることがわかった。そこ で、テストパターンの10μm線が流されずに形成される ところまで露光量を上げていったところ、そのような露 同様の黒色感光性樹脂粗成物の膜厚を形成し(1.5 μ ☆50 光量は1500m J /cm² であることがわかった。以上の結

8

*外、実施例1と同様にして黒色樹脂組成物を作製した。

得られた組成物について実施例1と同様にして最大透過

率及び降伏値を求めたところ、それぞれ1.5 %及び100 mPaであった。このように降伏値が大きいと、塗布性

が悪く、基板に塗布した際に膜厚分布が生じる。 【0038】実施例1及び比較例1の結果から明らかな ように、染料及び顔料を用いて作製した黒色樹脂組成物 は、同様の遮光性を有するように顔料のみを用いて作製 した黒色樹脂組成物と比較して、降伏値が非常に低く、 塗布性に優れている。

【0039】(実施例2)3種類の有機顔料(黒:カー ボンブラック (MA 100, 三菱化成(株)製)、青: フタロ シアニンブルー (Fastogen Blue TGR , 大日本インキ (株)製)、紫:ジオキサジンヴァイオレット (Fastogen Super Violet RVS , 大日本インキ(株)製)) を、ノニ 20 オン系界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルフェニル エーテルを用いて、以下の配合比でそれぞれ水中に分散 させた。

20重量%

75重量%

8重量%

82重量%

果から明らかなように、染料及び顔料を用いて作製した ブラックマトリクスは、少ない紫外線照射量でも良好に 形成することができる。

[0044]

【発明の効果】本発明により、以下のような効果が得られる。

の遮光剤として黒色染料を併用するため、顔料のみを使用した場合と比較して基板に対する塗布性が向上し、そ

10

の結果膜厚分布のない塗膜が得られる。

②黒色染料を用いるため、顔料のみの場合と比較して、 同じ遮光性でも膜圧の薄い塗膜が得られ、液晶モジュー ルに組み込むときに有利となる。

③ブラックマトリクスを作製するのに、紫外線照射量を 低減させることができるため、照射時間及び電気消費量 を節約することができる。

フロントページの続き

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photosensitive coloring resin constituent used in order to produce the black matrix for forming the light filter of a color liquid crystal display, and it.

[Description of the Prior Art] Before, as a black matrix in a color liquid crystal display, metal vacuum evaporationo film, such as aluminum and chromium, has been used. However, this metal vacuum evaporationo film also had the problem that were easy to produce a pinhole and a level difference arose in the black matrix section concerned and other filter sections. [0003] Then, the approach of forming a black matrix with the organic film that this problem should be solved was proposed. For example, the resist which distributed the pigment which consists of carbon black and a different combination of two or more color pigments is indicated by JP,4-63870,A. In this resist, like the usual coloring color resist, a resist paint film is formed by approaches, such as a spin coater, on a transparence substrate, and, subsequently a pattern is formed by the photolithography method.

[0004] However, in the above-mentioned invention, in order to use a pigment as a coloring agent, in order to raise protection-from-light nature, when pigment concentration must be raised, therefore spreading nature gets worse and a paint film is formed, it becomes easy to produce thickness distribution. Moreover, in the above-mentioned invention, although a pattern is formed by the photolithography method, since a black matrix is protection-from-light nature, the quantity of light in the photoreaction part in a paint film decreases, and bridge formation effectiveness falls. If the quantity of light required for optical bridge formation is not obtained, the pattern concerned will dissolve and separate at the time of development. Moreover, if optical bridge formation effectiveness becomes low, light exposure required in order to form the pattern of a light filter becomes large, namely, the considerable exposure time will be required. This becomes more remarkable, as the protection-from-light nature of a black matrix becomes high (i.e., so that transmission becomes low), and such a black calla resist needs a resist 3 to 10 times the light exposure of a coloring color. Conversely, although surely optical bridge formation effectiveness will improve if transmission is gathered, protection-from-light nature falls and worsens improvement in the contrast which is the object of a protection-from-light nature color resist.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the approach of forming a black matrix with low light exposure, without reducing the black photopolymer constituent which protection-from-light nature cannot be changed, can make pigment concentration in a paint film low, and can raise the spreading nature of a paint film, and the dispersibility of a pigment, and protection-from-light nature. [0006]

[Means for Solving the Problem] An example is taken by the above-mentioned technical problem. Wholeheartedly as a result of research this invention person etc. Without changing protection-from-light nature by using together not only a color pigment but a black color That the pigment concentration in a paint film can be kept low, and the spreading nature of a paint film and the dispersibility of a pigment can be raised A header, Moreover, by applying and forming a color pigment etc., exposing it first, and subsequently dyeing by the black color, when manufacturing a black matrix using them A header and this invention were completed for the ability of a black matrix to be formed with low light exposure, without reducing protection-from-light nature.

[0007] That is, this invention is a black photopolymer constituent characterized by containing photosensitive polymer, a tingibility polymer, a dispersant, a color pigment, and a black color. Moreover, this invention is the manufacturing method of the black matrix which applies the photopolymer constituent containing photosensitive polymer, a tingibility polymer, a dispersant, and a color pigment on a transparence substrate, minds the mask of a desired pattern, exposes and develops negatives and is characterized by coloring the obtained pattern by the black color.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0009] [A] The black photopolymer constituent of black photopolymer constituent this invention contains photosensitive polymer, a tingibility polymer, a dispersant, a color pigment, and a black color. Hereafter, each component is explained in full detail.

[0010] (1) As photosensitive polymer in photosensitive polymer this invention, the thing which comes to combine binder resin and a photoinitiator cross linking reagent can be used. As binder resin, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, an acrylic

acid, a methacrylic acid, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, polyacrylamide, etc. are mentioned, for example.

[0011] As a photoinitiator cross linking reagent, a diazo compound, an azide compound, etc. are used preferably. The diazo compound in this invention means the compound which has two or more diazo salts preferably in [one] 1 molecule, and an aromatic series system diazo compound is used preferably. As an example of an aromatic series system diazo compound, the condensate of p-diazo diphenylamine, 2, and 5-dimethoxy-4-p-TORIRUMERU Kapton benzene diazonium or 2, and 5-dimethoxy-4-morpholino benzene diazonium and formaldehyde etc. is mentioned.

[0012] The azide compound in this invention means the compound which has two or more azide salts preferably in [one] 1 molecule. The azide compound concerned is usually used in the form of a sulfonic acid or a sulfonate. As such an azide compound, 4 and 4-diazido SUTSURUBEN -2, 2'-disulfon acid sodium, A 2 and 6-screw (4-azide BENZARU) acetone 2-sulfonic acid, 2, 6-screw (4-azide BENZARU) acetone 2, a 2'-disulfon acid, -2-2'-disulfon acid, 2, and 6 screw (4-azide BENZARU) methylcyclohexane non [non / 2 and 6 screw (4-azide BENZARU) cyclohexane] - 2, a 2'-disulfon acid, etc. are mentioned.

[0013] Although more ones of the addition of a diazo compound or an azide compound are desirable from bridge formation effectiveness, the dispersibility of a pigment will be reduced if many [too]. Therefore, it is desirable to add one to 30% of the weight to binder resin (solid content). Since these photoinitiator cross linking reagents are rich in reactivity, it is desirable to add to binder resin, just before using it actually. Black photopolymer constituent 100 As a content of the photosensitive polymer in the weight section, 2 - 25 weight section is desirable. Under in 2 weight sections, if the sensibility to light is low and exceeds 25 weight sections, viscosity will rise, and the spreading nature to a substrate falls.

[0014] (2) A color molecule sticks to the specific functional group which the polymer concerned has, and the tingibility polymer in tingibility polymer this invention means the polymer which carries out coloration by optical absorption of the color molecule concerned, when a suitable color (it specifically mentions later) is added. As such a tingibility polymer, a homopolymer or copolymers, such as casein, GRU, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and polyacrylamide, are mentioned, for example. The polyvinyl alcohol which served also as the property of binder resin also in the above especially, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, 2-hydroxyethyl acrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate are suitable. Black photopolymer constituent 100 As a content of the tingibility polymer in the weight section, 5 - 20 weight section is desirable. Under in 5 weight sections, the effectiveness of this invention is hard to be acquired, and if 20 weight sections are exceeded, the spreading nature to a substrate will fall.

[0015] (3) As a dispersant dispersant, an ionic surfactant, the Nonion nature surface active agent, various polymers, etc. are mentioned, and there are a cationic surface active agent, an anionic surface active agent, and an amphoteric surface active agent in an ionic surfactant.

[0016] As a cationic surface active agent, fatty amine, the 4th ammonium salt, alkyl pilus JIUMU salts, etc. are mentioned, as an anionic surface active agent, fatty-acid salts, sulfates, sulfonates, and phosphoric ester are mentioned, and amino acid salts etc. are mentioned as an amphoteric surface active agent, for example. As an Nonion nature surface active agent, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, sorbitan alkyl ester, and polyoxyethylene sorbitan alkyl ester are mentioned, for example.

[0017] Moreover, as a dispersant which consists of a polymer, there are alkyd resin, epoxy, epoxy ester, a vinyl resin, butyral resin, polyurethane, acrylic resin, polyester resin, silicone resin, water soluble resin, etc. These dispersants can also be used mixing, respectively, and after making it distribute independently, they can also add and use the thing of another class. For chemical stability, it is desirable to distribute a pigment with the surfactant of low molecular weight first, and to add a polymer dispersant behind.

[0018] Black photopolymer constituent 100 As a content of the dispersant in the weight section, 0.5 - 40 weight section is desirable. 0.5 Under in the weight section, if the dispersibility of a pigment is bad and exceeds 40 weight sections, the spreading nature to a substrate will fall.

[0019] (4) As a color pigment color pigment, although an organic pigment is mainly used, it cannot interfere, even if it uses an inorganic pigment, and both can also be used. As an organic pigment, there are an azo lake system, an insoluble azo system, a condensation azo system, a phthalocyanine system, the Quinacridone system, a dioxazine system, an isoindolinone system, an anthraquinone system, a peri non system, a thio indigo system, a perylene system, etc. As an inorganic pigment, there are carbon black, titanium oxide, milori blue, cobalt purple, manganese purple, ultramarine blue, Berlin blue, cobalt blue, cerulean blue, kinky thread JIAN, etc. In addition, its protection-from-light nature is high only at itself, and it is desirable carbon black] not to use it, in order that exposure of a sensitization constituent may take long duration to carbon black. In this case, protection-from-light nature is maintainable by using many black colors mentioned later.

[0020] The above color pigment is independent respectively, or can be mixed and used. Moreover, in order to take out black using the above-mentioned color pigment, it is desirable to use it, combining with the pigment which has the complementary color relation of each color, and false-black-izing. As a complementary color-related example, there are red, bluish green, green [purple and green], yellow, blue, etc. Black photopolymer constituent 100 As a content of the pigment in the weight section, below 30 weight sections are desirable. If 30 weight sections are exceeded, distributed stability will get worse. Moreover, as for the ratio of a pigment and the above-mentioned dispersant, 1:0.2-1:10 is desirable. Since the photopolymer constituent of this invention has a color other than a color pigment, it can stop the addition of the color pigment concerned few, and can raise the dispersibility of a pigment.

[0021] (5) When the color used in color this invention is applied to the pattern which exposed and developed the

photopolymer constituent and obtained it, it sticks to the tingibility polymer mentioned above, and presents black. As such a black color, the reactive black B which is chromium black P2B and the chromium black T, and reactive dye which are the acid first black VLG which are the direct first black D which is direct dye, and acid dye, the acid black WA which is 1:1 mold metal complex dye, and chrome dye is mentioned, for example.

[0022] As a desirable combination with a tingibility polymer, combination with the combination of casein or GRU, and the direct first black D, polyvinyl alcohol or 2-hydroxyethyl methacrylate, the acid first black VLG, or the acid black WA, polyacrylamide, chromium black P2B or combination with the chromium black T, and the combination of polyvinyl alcohol and the reactive black B are mentioned.

[0023] The content of the black color in a black photopolymer constituent has about 1 - 20 desirable % of the weight, and its about 3 - 10 % of the weight is [that what is necessary is just to adjust suitably according to the addition of a color pigment] especially desirable so that a paint film may have desired protection-from-light nature.

[0024] [B] Explain the manufacturing method of the black matrix of manufacturing method this invention of a black matrix below.

[0025] (1) Make a solvent distribute the photosensitive polymer which carried out the production above-mentioned, the tingibility polymer, dispersant, and color pigment of a photopolymer constituent by the predetermined weight ratio. As a solvent, organic solvents, such as water, and alcohol, benzene, toluene, a cyclohexane, a methyl ethyl ketone, an acetone, ethyl Cellosolve, etc. can be used. What is necessary is just to perform the distribution concerned with a conventional method using pigment-content powder machines, such as 3 roll mills, a ball mill, a sand mill, a homogenizer, and an ultrasonic disperser, etc. Although you may use it in one color, since a coloring constituent (dispersion liquid which distributed the color pigment or the color pigment) demonstrates a good color property, it may tone with two or more coloring constituents. [0026] (2) Apply the photopolymer constituent which is beyond formation of the spreading and the pattern of a photopolymer constituent, and was made and obtained on transparence substrates, such as glass, with coaters, such as a spin coater and a roll coater, and form a paint film. At this time, a paint film is formed in consideration of dyeing behind by thickness it is thin to permeability higher than the permeability made into the object. Thickness (the principle of Lambert-Beer to count is possible) which will specifically be 1.5 to 5 times the permeability made into the object is desirable. Since the concentration of a color pigment can be low stopped in the photopolymer constituent of this invention, viscosity is small and spreading nature is good. [0027] Next, ultraviolet rays are irradiated through the mask which has a predetermined pattern in the photopolymer paint film formed in this way. The light exposure concerned is about two 200 - 2000 mJ/cm. In addition, as a color pigment in a photopolymer constituent, when carbon black is not used, the light exposure concerned is about two 400 mJ/cm, and can be dramatically managed in a short time as compared with the case where carbon black is used.

[0028] Thus, if the photopolymer exposed through the mask is developed, a pattern will be formed only in the exposed part and the part covered with the mask will be passed. What is necessary is just to use things usually used, such as alkali developers, such as a developer of the drainage system of a diluted-acetic-acid water solution, a malic-acid water solution, etc., and a sodium carbonate water solution, a potassium carbonate water solution, as a developer.

[0029] (3) A black color dyes the paint film pattern which is the dyeing above, and was made and obtained. What is necessary is to just usually be immersed in a color the whole substrate that what is necessary is just to perform dyeing with a conventional method. Immersion time amount specifically has 3 - 20 desirable minutes, and is [that what is necessary is just to adjust so that it may have the protection-from-light nature of a request of a paint film] especially desirable. [of 5 - 10 minutes]

[0030] When using acid dye as a color, it is desirable to perform adjustment of pH and adjustment of temperature suitably in consideration of dyeing effectiveness. As for pH, 3-5 which are extent from which the physical properties of the formed paint film do not change are desirable, and it is desirable. [of especially 4 order] Moreover, 20-50 degrees C of temperature are desirable, and it is especially desirable. [of 25-35 degrees C] As an acid which can be used for adjustment of pH, there are an acetic acid, a citric acid, a malic acid, a tartaric acid, etc., and there are an ammonium sulfate, sulfonic-acid ammonium, an ammonium nitrate, etc. as a salt.

[0031] The black matrix acquired as mentioned above has sufficient protection-from-light nature by the color pigment and the color.

[0032]

[Function] The spreading nature of a paint film can be raised without being able to stop the pigment concentration in a paint film low, and reducing protection-from-light nature by using the photopolymer constituent of this invention. Moreover, since according to the manufacturing method of the black matrix of this invention a color can dye a paint film after exposure and desired protection-from-light nature can be obtained, the permeability of the paint film at the time of exposure can be maintained highly (it is about protection-from-light nature), and the amount of UV irradiation which exposure takes can be reduced.

[0033]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained further to a detail, these examples do not limit the range of this invention at all.

[0034] (Example 1) In this example, the spreading nature of a photopolymer constituent was investigated as follows. Fastogen Blue TGR and (Dainippon Ink make) Fastogen Super Violet RVS (Dainippon Ink make) are chosen as a black color, respectively as acid-dye PC-Black205D (Nippon Kayaku Co., Ltd. make), blue, and a purple pigment, and it is 2500rpm by the sand mill at the following compounding ratios. Distribution was performed for 2 hours. At this time, the glass bead of

2mmphi was used as media.

PC-Black205D 5 % of the weight Fastogen Blue TGR 6 % of the weight Fastogen Super Violet RVS 4 % of the weight Polyoxyethylene alkyl phenyl ether 5 % of the weight Water Subsequently it is the above-mentioned coloring resin constituent 100 80% of the weight. To the weight section, it is the 10% water-solution 45 weight section of 2-hydroxyethyl methacrylate. In addition, the p-diazo diphenylamine 1 weight section was added further.

[0035] Thus, assessment of the protection-from-light nature of the obtained black resin constituent and spreading nature was performed. Protection-from-light nature was performed by measuring permeability. The maximum permeability is thickness 0.8. It was mum and was 1.5 % in the light (700 nm). Moreover, although a yield value is used as a typical numeric value showing spreading nature, it changes the shear rate of viscosity, this yield value is a value with which shearing stress was extrapolated by the shear rate 0, and since [that thixotropy nature is high] spreading nature is bad, it tends to produce thickness distribution, so that this value is large.

[0036] The yield value measured viscosity using E mold viscometer (product made from TOKIMEC), and asked for it by Casson plot. Consequently, yield values were 10mPa(s).

[0037] (Example 1 of a comparison) The black resin constituent was produced like the example 1 except carrying out the tales-doses activity of the carbon black (MA 100, Mitsubishi Kasei Corp. make) instead of a black color. When the maximum permeability and a yield value were calculated like the example 1 about the obtained constituent, they were 1.5 % and 100 mPa, respectively. Thus, if a yield value is large, when spreading nature is bad and applies to a substrate, thickness distribution will arise.

[0038] The black resin constituent produced using the color and the pigment has a dramatically low yield value as compared with the black resin constituent produced only using the pigment so that it may have the same protection-from-light nature, and is excellent in spreading nature so that clearly from the result of an example 1 and the example 1 of a comparison. [0039] (Example 2) Three kinds of organic pigments (black: carbon black (MA 100, Mitsubishi Kasei Corp. make), a blue:copper phthalocyanine blue (Fastogen Blue TGR, Dainippon Ink make), purple:dioxazine violet (Fastogen Super Violet RVS, Dainippon Ink make)) were underwater distributed with the following compounding ratios using Nonion system surface-active-agent polyoxyethylene alkyl phenyl ether, respectively.

Organic pigment 20 % of the weight Polyoxyethylene alkyl phenyl ether 5 % of the weight Water 10% water solution, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, and water of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were added to the pigment dispersion liquid obtained 75% of the weight so that it might become the following presentation ratios.

Pigment dispersion liquid 8 % of the weight Polyoxyethylene alkyl phenyl ether 2 % of the weight HEMA 8 % of the weight Water Each coloring paste obtained 82% of the weight was mixed so that black:blue:purple might serve as a ratio (weight ratio) of 1:3:1. In order to give photosensitivity to this coloring constituent, addition of the p-diazo diphenylamine was carried out 10% of the weight (as opposed to HEMA).

[0040] The above-mentioned photosensitive resist was applied to the alkali-free-glass substrate by the spin coater. At this time, thickness is 0.8. It was mum and the maximum permeability in the light (700 nm) was 4.0 %. Moreover, there is no thickness distribution and it was able to form the good paint film. To the obtained paint film, prebaking is performed for 3 minutes at 50 degrees C, a detailed test pattern which resolution understands after that is minded, and it is 300 mJ/cm2 by the high-pressure mercury-vapor lamp. It exposed (for 1 minute). Negatives were developed with the malic acid water solution 1% after exposure.

[0041] The obtained pattern was formed good, without flowing by development also in detailed 10-micrometer line. Next, the above-mentioned black pixel was dyed on condition that the following.

Color PC-Black205D (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 1.0 % water solution pH 4.0 (an acetic-acid water solution adjusts 50%)

Solution temperature 60 degrees C Immersion The maximum permeability of the paint film after 10-minute dyeing was 0.5 % in 700 nm.

[0042] (Example 2 of a comparison) The black matrix produced in the example 2 and the black matrix which has the same protection-from-light nature were produced, without dyeing. That is, the thickness of the same black photopolymer constituent as an example 2 was formed (1.5 mum), it prebaked and exposed similarly to the paint film concerned (300 mJ/cm2), and negatives were developed after that so that the maximum permeability in 700 nm might become 0.5 %.

[0043] Since exposure of the obtained pattern was insufficient, it flowed, and it was understood that crosslinking reaction is insufficient, then, the place which raised light exposure till the place formed without passing 10-micrometer line of a test pattern -- such light exposure -- 1500 mJ/cm2 it is -- things were understood. The black matrix produced using the color and the pigment can be formed good also in the small amount of UV irradiation so that clearly from the above result.

[Effect of the Invention] The following effectiveness is acquired by this invention.

- ** In order to use a black color together as a protection-from-light agent, the spreading nature to a substrate improves as compared with the case where only a pigment is used, and the paint film which does not have thickness distribution as a result is obtained.
- ** In order to use a black color, it becomes advantageous, when the thin paint film of film pressure is obtained and the same protection-from-light nature is also included in a liquid crystal module as compared with the case of only a pigment.
- ** Although a black matrix is produced, since the amount of UV irradiation can be reduced, irradiation time and electric consumption can be saved.

[Translation done.]